

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05039392 A**

(43) Date of publication of application: **19.02.93**

(51) Int. Cl

C08L 23/08
B32B 27/28
C01B 33/26
C08K 3/34
C08L 29/04

(21) Application number: **03262997**

(22) Date of filing: **13.09.91**

(30) Priority: **21.09.90 JP 02253706**

(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**

(72) Inventor: **TOKOO MAKIO
HIROFUJI SATOSHI**

(54) RESIN COMPOSITION, ITS PRODUCTION, AND LAMINATE

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a resin composition excellent in transparency and improved in gas barrier properties.

CONSTITUTION: The objective resin composition consists of an ethylene/vinyl alcohol copolymer (EVOH)

having an ethylene content of 20-60mol% and a water-swelling phyllosilicate and in which the basal plane spacing of the phyllosilicate dispersed in the EVOH satisfies the relation: $(x-y) \leq 2$, wherein (x) is the basal plane spacing (angstrom) of the phyllosilicate uniformly dispersed in the EVOH, and (y) is that of the dry powder of the phyllosilicate.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39392

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/08	L DM	7107-4 J		
B 32 B 27/28	1 0 2	6122-4 F		
C 01 B 33/26		6750-4 G		
C 08 K 3/34				
C 08 L 29/04				

審査請求 未請求 請求項の数4(全7頁)

(21)出願番号	特願平3-262997	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成3年(1991)9月13日	(72)発明者	床尾 万喜雄 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内
(31)優先権主張番号	特願平2-253706	(72)発明者	廣藤 俐 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内
(32)優先日	平2(1990)9月21日		
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】樹脂組成物、その製法および積層体

(57)【要約】

【構成】 エチレン含量20~60モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)および水膨潤性フィロケイ酸塩からなり、かつEVOH中に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔が下記(I)式を満足する樹脂組成物。

$$|x - v| \geq 2 \quad (I)$$

ここで、xはEVOH中に均一に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔(オングストローム)、vは水膨潤性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔(オングストローム)である。

【効果】 本発明の樹脂組成物からなる成形体、とくに積層体は透明性に優れ、かつガスバリヤー性が高い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含量20~60モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)および水膨潤性フィロケイ酸塩からなり、かつEVOH中に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔が下記(I)式を満足する樹脂組成物。

$$(x - v) \geq 2$$

(I)

ここでxはEVOH中に均一に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔(オングストローム)、vは水膨潤性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔(オングストローム)である。

【請求項2】 EVOHおよび水膨潤性フィロケイ酸塩を水の存在下に混合した後、乾燥することを特徴とする樹脂組成物の製法。

【請求項3】 EVOH、水膨潤性フィロケイ酸塩および水を必須成分として含有する水性組成物。

【請求項4】 請求項1記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、食品等の包装用フィルムや容器等に使用される透明性およびガスバリヤー性が高く加工性に優れた樹脂組成物、その製法、およびこの組成物を少なくとも1層含む積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、食品や医薬等の包装体においては、その包装容器として金属缶、ガラス瓶、各種プラスチック容器などが使用されているが、近年、軽量性、形態の自由度、耐衝撃性、あるいはコストの面からプラスチック容器が各種の包装用容器として使用されている。中でも、エチレン-ビニルアルコール共重合体(以下EVOHと記す)は、他の樹脂と比較して、ガスバリヤー性、耐油性、保香性の極めて優れた溶融成形可能な熱可塑性樹脂であり、種々の包装分野の包装用フィルム、特に食品包装用フィルム、シート、容器等の成形体に好適に用いられてきた。

【0003】 ところで、このようなEVOHは外部の湿度や温度という環境変化により成形体のヤング率や耐衝撃性等の物性が大きく変化したり、特にガスバリヤー性の吸湿による変化が大きく、高湿度の環境下でガスバリヤー性が低下すると、う欠点を有している。

【0004】 これらの欠点を改善することは、実用上極めて重要である。該欠点を補うために、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどの低吸湿性の樹脂をEVOHフィルム、シートにラミネートして吸湿性を低下させること(特開昭60-173038、同60-28661、同62-207338)あるいは、EVOHフィルム、シート表面をアセタール化して耐吸水性を向上させること(特開昭55-2191、同53-65378)あるいは、EVOHに小板状型の水非膨潤性雲母を

非水系または配合しガスバリヤー性を向上させること(米国特許第4818782号(特開昭64-43554))が提案されている。

【0005】 さらにまたEVOHに乾燥剤(ベントナイト)を溶融混練して、レトルト殺菌処理後のガスバリヤー性の劣化を防止すること(米国特許第4425410号)が提案されている。さらにまたEVOHに無機フィラー(水非膨潤性のタルクなど)を配合して曲げ弾性率と熱変形温度を向上させること(特開昭61-242841)が提案されている。

【0006】 さらにまた米国特許第4999229(特開平1-253442)にはEVOHとポリアミド等とのブレンド層と疎水性熱可塑性樹脂層とからなる多層構造体において、ケイ酸カルシウムなどの充填剤を前記ブレンド層に配合することについて記載されているが、水の共存下でこれらを配合することについて記載されていない。さらにまた米国特許第4960639(特開平1-308627)にもEVOHとマイカなどのブレンド層と他の熱可塑性樹脂とマイカなどのブレンド層とからなる多層構造体において、ケイ酸カルシウムなどの充填剤を前記ブレンド層に配合することについて記載されているか、水の共存下でこれらを配合することについて記載されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記したラミネート化の方法ではラミネート加工操作を行う必要がある上に、得られたラミネート成形体も徐々に吸湿し、その結果、EVOHのガスバリヤー性が低下し、本質的な解決にはならない。また、近年増大しているレトルト用途ではラミネート成形体においても、EVOHの吸水によるガスバリヤー性の低下が問題になっている。また、アセタール化の手段はEVOHをフィルム、シートに成形後改めてアセタール化の処理工程が必要であり、経済的に不利であるため実用化されるに至っていない。また、雲母を配合したEVOHでは、雲母の配合量を多くしなければガスバリヤー性は期待できないまた不透明な外観の組成物となる。

【0008】 しかして、本発明の目的は、従来のEVOHが持つ良好な透明性を極度に低下させることなく、しかも高湿度の環境においてもガスバリヤー性が優れた樹脂組成物を得ることにある。本発明の他の目的は、前記樹脂組成物層は他の熱可塑性樹脂層との積層が容易であるため、食品包装用等の材料として極めて有用な積層体を得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記課題は、エチレン含量20~60モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)および水膨潤性フィロケイ酸塩からなり、かつEVOH中に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔が下記(I)式を満足する樹脂組成

物を提供することによって達成される。

$$(x - v) \geq 2 \quad (I)$$

ここで、 x は EVOH 中に均一に分散した水溶潤性フィロケイ酸塩の底面間隔（オングストローム）、 v は水溶潤性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔（オングストローム）である。

【0010】以下、本発明を具体的に説明する。本発明中に使用される EVOH は、代表的にはエチレン-酢酸ビニル共重合体をけん化することによって得られるもので、そのエチレン含量は 20～60 モル% であることが重要であり、好みには 25～55 モル% である。エチレン含量が 20 モル% より小さいと、耐水性、耐湿性が低下するとともに、高湿度下のガスバリヤー性が損なわれ、耐ストレッカーラッキング性が低下し、また良好な溶融加工特性の保持も困難になる。一方、60 モル% より大きいと、耐水性、耐湿性は改善されるものの、本来の優れたガスバリヤー性が悪くなる。いずれにしても包装用等の材料としては不適切になる。酢酸ビニル成分のけん化度は 95 モル% 以上であることが好みしく、さらに好みには 98 モル% である。けん化度が 95 モル% 满足では熱安定性が悪くなり、溶融加工時にゲルが発生しやすい欠点が生じ、またガスバリヤー性、耐油性も低下し、EVOH 本来の特性を保持し得なくなり、本発明の効果を享受し難くなる。

【0011】本発明において、EVOH として、エチレン含量 20～60 モル%、酢酸ビニル成分のけん化度 95 モル% 以上で、かつビニルシラン含量 0.001～0.5 モル% のケイ素含有 EVOH も、本発明の目的に對して使用できる。ビニルシランはケイ素を含有するオレフィン性不飽和モノマーを使用することによって導入され、該モノマーとしては特開昭61-290046号等に開示されているような、従来公知のモノマーが使用できる。たとえば、ビニルトリメチシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリブロコジオキシシランが挙げられる。ビニルシラン含有量はそれぞれの目的に応じて選定されるが、0.001～0.5 モル%、特に 0.001～0.1 モル% の範囲が好適である。

【0012】また、EVOH のマルトイソデックス（温度 190℃、荷重 2160 g の条件で測定した値：以下 M1 と記す）は、特に制限はないが、0.1～5.0 g/10 分である。さらに、本発明にいう EVOH は、本発明の目的が阻害されない限り、少量の共重合モノマーで変性されていてもよい。変性用モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-エチル-1-ペントン、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸、高級脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N-ビニルビコリド、N-ノルマルブロトキシメチルアクリラミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリラミド等が挙げられる。

「類あるいはその 4 級化物、N-ビニルイミダゾールあるいはその 4 級化物を例示することができる。」

【0013】次に、本発明中に使用される EVOH に分散された水溶潤性フィロケイ酸塩について説明する。水溶潤性フィロケイ酸塩の代表的な構造は、[S]-の四面体シート状構造] と [A]-のまたは [M]-の八面体シート状結晶構造] との層状の重なりを 1 つの単位（以下「フレーク」と記す）として構成される層状フィロケイ酸塩である。そして、水溶潤性フィロケイ酸塩の 1

- 10 単位であるフレークのサイズは、およそ平均粒径 1 μm 以下、フレーク間の間隔（底面間隔 v ）がおよそ 0.1 オングストローム以下を有するものである。本発明でいう水溶潤性フィロケイ酸塩の水溶潤性とはフレーク間に水を配位、吸収、膨潤し、場合によってはフレークあるはその一部が分散しコロイドを生成する性質を言い、本発明においてはこの水溶潤性の性質を利用して少なくともフィロケイ酸塩のフレーク間が部分的に分離、分散して得られる微粒子の形で実質的に EVOH 中に存在することが極めて重要である。

- 20 【0014】すなわち、本発明の樹脂組成物は、EVOH 中に分散した水溶潤性フィロケイ酸塩の底面間隔が下記 (I) 式を満足することが重要である。

$$(x - v) \geq 2 \quad (I)$$

ここで、 x は EVOH 中に分散した水溶潤性フィロケイ酸塩の底面間隔（オングストローム）、 v は水溶潤性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔（オングストローム）である。なお、 x 、 v は X 線回折による底面間隔の測定によって得られる値である。

- 30 【0015】さらに本発明の樹脂組成物においては、水溶潤性フィロケイ酸塩が EVOH 中に均一に分散していることが、より効果的である。ここで、均一に分散したフィロケイ酸塩とは、フィロケイ酸塩を含有する EVOH 組成物の溶融製膜から得た薄膜の表面および断面の光学顕微鏡観察（倍率 100 倍）においてフィロケイ酸塩の凝集物あるいは局所的な塊物が皆無または存在するとしても極小量と觀察される状態を指す。

- 40 【0016】水溶潤性フィロケイ酸塩としてはスマクタイトやベーミュライトなどの粘土鉱物、さらには合成マイカであり、前者のスマクタイトの具体例としてモンモリロナイト、ベイチャイト、シントロナイト、サボナイト、ハクトライド、バーコナイト、チアシサイトなどが例示される。これらは天然のものであっても、合成されたものでもよい。これらのの中でもスマクタイト、と共にその中でもモンモリロナイトが好みしい。また、EVOH 中に均一にフィロケイ酸塩を分散、含有させるために、フィロケイ酸塩が水系「のコロイド状態であることは好みしい。また、これらのフィロケイ酸塩は単独で用いられても、上種類以上が混用されてもよい。

- 50 【0017】フィロケイ酸塩の含有量は EVOH に対して 0.05～3.0 重量% であり、好みには 0.1～1.5

重量%、さらには好適には1~10重量%である。フィロケイ酸塩の含有量が0.05重量%より小さくガスパリヤー性の改良効果が低いため好ましくない。一方、3.0重量%を越えると溶融粘度の上昇、透明性の低下が著しくなるため好ましくない。

【0018】次にフィロケイ酸塩をEVOHに上記(1)式を満足するように分散させる方法、さらには均一に分散させる方法について述べる。前述したようにフィロケイ酸塩のフレーク間が少なくとも部分的には分散、分離して得られる微粒子の形で実質的にEVOH中に存在することが重要であり、また光学顕微鏡観察(倍率10倍)においてフィロケイ酸塩の凝集物あるいは局所的な塊状物が皆無と観察される状態でEVOHに分散していることが好適である。

【0019】上記の分散状態を得る方法としては、EVOHおよび水膨潤性フィロケイ酸塩を水の存在下に混合した後、乾燥する方法が代表例としてはあげられる。より具体的には水を分散媒とするコロイド状のフィロケイ酸塩分散液にメチルアルコール、ヨーブロビルアルコールあるいは、イソブロビルアルコールなどのアルコールおよび必要に応じ水、さらにEVOHを添加・加熱搅拌し、EVOHを溶解後、得られた溶液を冷却固化後、粉碎、乾燥しペレット化する方法があげられる。また、EVOHの溶媒である前記のアルコールー水混合溶媒などにEVOHを加熱溶解し、このEVOH溶液にフィロケイ酸塩を添加・搅拌し、次いで冷却固化後、粉碎、乾燥し、ペレット化する方法をとってもよい。あるいは、該EVOH溶液と、水あるいは前記のアルコールー水混合溶媒などを、分散媒としてアルを形成しているコロイド状のフィロケイ酸塩分散液とを混合・搅拌し、次いで冷却固化後、粉碎、乾燥し、ペレット化する方法をとってもよい。さらにまた予め前記の方法でフィロケイ酸塩を高濃度で含むEVOH溶液などの水性組成物を作成し、これとEVOHとを溶解混練する方法をとってもよい。また溶融混練機(バント式溶融混練機など)を使用し、EVOHの融点以上で溶融している中にフィロケイ酸塩の水系アルを滴下させ混練を行う方法をとってもよい。EVOHとフィロケイ酸塩を混合した後の乾燥条件としては、強制乾燥、自然乾燥いずれでもよいが、溶媒(水または水ーアルコール)の残存量ができるだけ少量となるような条件を設定することが好ましい。

【0020】一方、EVOH(粉末状物またはペレット状物)とフィロケイ酸塩の原料である乾燥粘土鉱物とをEVOHの融点以上で水の不存在下で溶融混練する方法では、EVOH中に該粘土鉱物の塊状物が観察され本発明の目的とする組成物は得られない。

【0021】本発明の樹脂組成物には、本発明の目的が阻害されない範囲において、他の熱可塑性樹脂、充填剤、乾燥剤、荷電防止剤などを配合することは自由である。とくに乾燥剤を配合することが好ましい場合があ

り、ここで乾燥剤としては、水和物形成性の塩類、すなわち結晶水として水分を吸収する塩類、とりわけリン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、トリリン酸三ナトリウム、ビロリリン酸ナトリウム等のリノ酸塩、その無水物、そのほかの水和物形成性の塩類(たとえばカルシウムナトリウム、硫酸ナトリウムなどの塩類、その無水物)そのほかの吸湿性化合物(たとえば塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、砂糖、シリカゲル)、高吸湿性樹脂などがあげられる。

【0022】本発明の樹脂組成物は、単層のフィルム、積層体の少なくとも一層、なかんずく中間層、溶液コーティング用などとして使用される。フィルム成形においては、通常の方法で延伸フィルムまたは延伸フィルムに成形され、その製造条件については特に制限はない。また、積層体の少なくとも一層、なかんずく中間層に用いられる樹脂としては、特に制限はない、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリマー等のポリオレフィン、オレフィンを主体とする共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、6ナイロン、6ラウド等のポリアミド等、ポリ塩化ビニリデン等、またはこれらの混合物などの熱可塑性樹脂、とくに耐湿性熱可塑性樹脂が挙げられる。これらのうち特に好適に用いられるのは、ポリエチレン、ポリプロピレンの単独またはこれらの混合物である。

【0023】本発明の樹脂組成物は、これらの熱可塑性樹脂との積層が容易であり、さうにこれらの熱可塑性樹脂を積層することにより、本発明の樹脂組成物層が保護強化され、高湿度下のガスパリヤー性の劣化を防ぐとともに、優れた機械的強度も付与される。

【0024】また、これらの樹脂と本発明の樹脂組成物との層間接着りが十分でない場合は、接着性樹脂層を設けることが好ましい。接着性樹脂としては、実用段階でテラセタリックを起こさないものであればよい。特に限定はされないが、不飽和カレボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体(たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチル等のポリオレフィン、オレフィン)を主体とする共重合体)に化学的に(たとえば加成反応、アクリト反応)結合させて得られる、オレフィン基を含有する変性オレフィン系重合体が挙げられる。具体的には無水マレイン酸ジアクリト変性ポリエチレン、無水マレイン酸ジアクリト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸ジアクリト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸ジアクリト変性エチレン-イソ酢酸ビニル共重合体から選ばれた1種または2種の混合物が好適なものとして挙げられる。またこれらの接着性樹脂にはEVOHを本発明の効果が損なわれない範囲で混合することも可能である。

【0025】本発明の樹脂組成物層を少なくとも1層有する積層体を得る方法は、特に限定はされないが、共押

50

出法、溶融コーティング法、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法等が挙げられる。本発明の樹脂組成物は、単層または積層体として、フィルム、シート、チューインガム、ボトル等に成形できる。成形法としては熱成形、射出成形、吹出し成形、延伸成形などの通常の方法が使用できる。このようにして得られた成形品は、一般食品包装用、レトルト食品包装用、医薬品包装用容器として好適である。

【0026】また本発明においては、上記したEVOH、フィロケイ酸塩および水を必須成分として含有する水性組成物を流延法によりフィルムとすることもできるし、また該水性組成物を基材（フィルム、シート、容器（カップ、ザトル）など）にコーティングし、ついで乾燥することによって積層体とすることもできる。

【0027】ここで水性組成物としては溶液、分散液があげられ、溶液を得る場合にはEVOHの溶媒、たとえばメチルアルコール混浴溶媒を使用するのが好ましい。

【0028】なお本発明の樹脂組成物より得られる単層フィルムのヘイズ度（JIS-K6714）は2.5%以下、さらには2.0%以下、さらには1.5%以下である。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら限定を受けるものではない。実施例中の部は重量比を意味する。なお、実施例中の測定項目は下記の方法で行った。

(1) メトキシジメタセチル(MT)
ASTM D123と65℃に準じて、190℃、21.6kg荷重の条件下で測定した。

(2) 酸素透過量(OTR)
Mcderm Counter社製のOTR-TRAN 10/50Aを使用し、20℃で、85%RHおよび100%RHの条件下でOTRを測定した。

(3) 分散性
フィロケイ酸塩を含有するEVOH組成物の溶融製膜から得たフィルムの表面および断面の光学顕微鏡観察（倍率10倍）においてフィロケイ酸塩の凝集物あるいは局所的な塊状物の有無を観察した。

(4) 透明性
日本精研光学社製ヘイズメーターを使用し、JIS-K6714に準じてフィルムのヘイズ率を測定した。

(5) モノモリコナイト含有量
モノモリコナイト含有EVOHペレットの焼成残渣により求めた。

(6) 底面間隔
理学電機（株）製X線回折装置により測定した。フィロケイ酸塩を含有するEVOH組成物の溶融製膜から得たフィルムおよびフィロケイ酸塩粉末（5りんで48hr空気中で処理した乾燥品）を使用した。それぞれの底面間隔を測定し、両者の差（x-v）を求めた。ここでxはEVOH中に均一に分散した水酸性フィロケイ酸塩

の底面間隔（オングストローム）、vは水酸性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔（オングストローム）である。

【0030】実施例：

搅拌機付き容器にモノモリコナイト（クニミオ工業株）製、クニミアード1部を濃度5重量%の水分散液になるように水を添加後、搅拌し、モノモリコナイトのコロイドを調整した。これにエチレン含量3.2モル%、酢酸ビニル成分のけん化度9.9、5モル%、MIが4.4g/10分のEVOH9.9部およびEVOH濃度が1.0重量%、メチルアルコール濃度が6.5重量%になるようにメチルアルコールおよび水を添加後、加熱搅拌してEVOHを溶解し、モノモリコナイトとEVOHの混合溶液を作成した。続いて該混合溶液の入った容器を冰水で冷却し溶液を固化後、固形物をミキサーで粉碎し、50℃で予備乾燥後105℃で12時間乾燥した。

次にこの乾燥物を押出機により、温度240℃でペレット化し、EVOHとモノモリコナイトからなるペレットを得た。続いてこのペレットを使用し、ダイ温度230℃、シリンダー温度230℃の条件で、Tダイを連結した押出機により、単層のフィルムを得た。一方、該ペレットを中間層とする3種5層の積層シートを、分歧したマルチチャレンルを有する内外層用押出機、中間層用押出機および分歧したマルチチャレンルを有する接着層用押出機組合せとTダイを用いて得た。成形に使用した樹脂は中間層が前記ブレンダベレット、内外層はポリプロピレン（三井油化、ポーブレンD Y220）、接着層は無水マレイン酸で縮成されたポリプロピレン（三井石油化学、アドマーCPF500）である。成形温度は中間層用押出機230℃、内外層用押出機240℃、接着層用押出機230℃、Tダイ240℃である。積層シートの厚さ構成は外層／接着層／中間層／接着層／内層として、5.0/1.0/1.5/1.0/5.0（単位：mm）であった。单層フィルムについてはモノモリコナイトの分散性、透明性および底面間隔の測定を行い、積層シートについてはOTRの測定を行った。結果を表1に示す。

【0031】実施例2

実施例1におけるモノモリコナイトおよびEVOHの使用量として、モノモリコナイトを1部、EVOHを9.8部とした以外は実施例1と同様にして、单層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0032】実施例3

実施例1におけるモノモリコナイトおよびEVOHの使用量として、モノモリコナイトを4部、EVOHを9.6部とした以外は実施例1と同様にして、单層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0033】比較例：

実施例1のEVOHのみをそのまま使用して、実施例1

と同様にして、单層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0034】

実施例1のEVOHのみをそのまま使用して、実施例1

と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0034】比較例2

実施例1と同様のEVOH98部とモンモリロナイト2部とをヘンシリミキサーにてよく混合した後、ノズル温度230℃、シリンダー温度230℃の条件で、押出機によりペレット化した。このペレットを使用して、実施例1と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0035】比較例3

実施例1と同様のEVOH98部とタルク2部とをヘンシリミキサーにてよく混合した後、ノズル温度230℃、シリンダー温度230℃の条件で、押出機によりペレット化した。このペレットを使用して、実施例1と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0036】比較例4

実施例1と同様のEVOH98部と天然マイカ(水非潤滑性マイカ)2部とをヘンシリミキサーにてよく混合した後、ノズル温度230℃、シリンダー温度230℃の条件で、押出機によりペレット化した。このペレットを使用して、実施例1と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0037】比較例5

エチレン含量64モル%、酢酸ビニルのけん化度が9.9.3モル%、MIが2.5g/10分のEVOHを使用し、またメタノールの代りにn-ブロパノールを使用

し、かつn-ブロピルアルコール濃度を8.0重量%となるように調整した以外は、実施例2と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0038】比較例6

エチレン含量18モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が9.9.4モル%のEVOHを使用し、メチルアルコール濃度を4.5重量%となるように調整した以外は、実施例2と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0039】比較例7

比較例2においてモンモリロナイトの代りにベントナイトを使用した以外は比較例2と同様の方法で単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0040】実施例4

実施例1で作成したモンモリロナイトとEVOHの混合液(水-メタノール含有)を、ポリウレタン樹脂を塗布してアンカー層を設けたポリプロピレンフィルム表面20に、グラビアコーティング法によりラミネートし、乾燥して、積層フィルムを得た。得られたコーティング層のガスバリヤー性、分散性および透明性を表1に示す。なお底面間隔の測定については、アンカーコート層なしで同様にしてラミネートフィルムを作成後、コーティング層を剥離して測定用とした。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	E イチレン (% 化合物)	V 付着 (% M1)	H 付着 (% M1)	無機 物	種類 含有量 (重量%)	O (cc·20μ/m ² ·day·atm) T 85%RH R 100%RH	分離 率 (%)	透 透 性 (%)	底面 間隔 の差(x-y) (ナノメートル)	底面 間隔 (y) (ナノメートル)
実施例1'	32	99.5	4.4	セモリロナイト	1.1	1.3	19	○	5.1	10
実施例2	32	99.5	4.4	"	2.3	1.1	16	○	6.5	2.5
実施例3	32	99.5	4.4	"	4.1	0.8	13	○	9.3	2.2
実施例4	32	99.5	4.4	"	1.1	1.3	20	○	4.5	12
比較例1	32	99.5	4.4	-	-	1.7	25	○	1.7	-
比較例2	32	99.5	4.4	セモリロナイト	2.2	1.6	24	×	28	0
比較例3	32	99.5	4.4	カバナイト	2.1	1.7	24	×	33	-
比較例4	32	99.5	4.4	カバナイト	2.3	1.6	24	×	38	-
比較例5	64	99.3	25.0	セモリロナイト	2.2	15	49	△	8.1	0
比較例6	18	99.4	1.2*2	"	2.1	0.3	62	○	6.0	12
比較例7	32	99.5	4.4	ベントナイト	2.2	1.7	24	×	34	-

*1 ○: 槍状物あるいは局所的な塊状物が全くない。

△: 内眼で塊状物あるいは局所的な塊状物が少し認められる。

×: 内眼で塊状物あるいは局所的な塊状物がフィルム全面に認められる。

*2 210°C、2160gで測定。

[0042]

【発明の効果】本発明の樹脂組成物からなる成形体、と

に積層体は透明性に優れ、かつガスバリア性が高い、食品包装材料として好適である。